

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-242249

(43)Date of publication of application : 07.09.2001

(51)Int.Cl.

G01T 1/04  
B01J 13/02  
C09B 67/08  
C09D 7/12  
C09D 11/10  
C09D201/00  
C09K 3/00  
C09K 9/02

(21)Application number : 2000-060379

(71)Applicant : JAPAN ATOM POWER CO LTD:THE  
NUCLEAR FUEL IND LTD  
MATSUI SHIKISO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.03.2000

(72)Inventor : KURODA YUJI  
SEKI MASAHIKO  
FUJITA YUMIKO  
KADOTANI MITSUTO  
SAKAI TAKESHI  
SUEFUKU SHIYOUZOU  
NAKASUMI HIROYUKI

(54) MICROCAPSULE CONTAINING RADIATION SENSITIVE COMPOSITION AND UTILIZATION METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide material colored or discolored selectively sensing only radiation (particularly radiation of low dose) while being insensitive to visible light and ultraviolet rays.

SOLUTION: This microcapsule contains a radiation sensitive composition with (a) leuco compound and (b) organic halogen compound as essential components.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.06.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A) (11)特許出願公開番号  
特開2001-242249  
(P2001-242249A)  
(43)公開日 平成13年 9 月 7 日(2001.9.7)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 0 1 T 1/04		G 0 1 T 1/04	2 G 0 8 8
B 0 1 J 13/02		C 0 9 B 67/08	A 4 G 0 0 5
C 0 9 B 67/08		C 0 9 D 7/12	Z 4 J 0 3 8
C 0 9 D 7/12		11/10	4 J 0 3 9
11/10		201/00	
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2000-60379(P2000-60379)	(71)出願人	000230940 日本原子力発電株式会社 東京都千代田区大手町 1 丁目 6 番 1 号
(22)出願日	平成12年 3 月 1 日(2000.3.1)	(71)出願人	000165697 原子燃料工業株式会社 東京都港区虎ノ門四丁目 3 番13号
		(71)出願人	390039583 株式会社松井色素化学工業所 京都府京都市山科区西野離宮町29番地
		(74)代理人	100105359 弁理士 長沼 要
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 放射線感応組成物含有マイクロカプセル及びその利用方法

(57)【要約】  
【課題】 可視光線や紫外線等に対しては非感応であり、放射線（特に低線量の放射線）に対してのみ選択的に感応して発色又は変色する材料を提供すること。  
【解決手段】 (a)ロイコ化合物 及び (b)有機ハロゲン化合物を必須成分とする放射線感応組成物を含有したマイクロカプセル。

## 【特許請求の範囲】

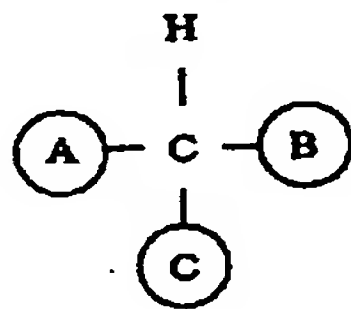
【請求項1】 (a)ロイコ化合物 及び (b)有機ハロゲン化合物を必須成分とする放射線感応組成物を含有したマイクロカプセル。

【請求項2】 (a)ロイコ化合物 及び (b)有機ハロゲン化合物を必須成分とし、更に、(c)有機溶剤及び／又は (d)酸化防止剤を含有する放射線感応組成物を含有したマイクロカプセル。

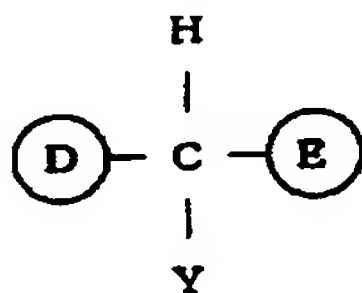
【請求項3】 (a)ロイコ化合物が、トリフェニルメタンフタリド類、フルオラン類、フェノチアジン類、フェナジン類、インドリルフタリド類、ロイコオーラミン類、スピロピラン類、スピロフタラン類、スピロナフトオキサジン類、ナフトピラン類、ローダミンラクタム類、ローダミンラクトン類、インドリン類、ジフェニルメタン類、トリフェニルメタン類、アザフタリド類、トリアゼン類、クロメノインドール類、キサントレン類、ジアセチレン類、ナフトラクタム類、アゾメチン類からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1又は2記載のマイクロカプセル。

【請求項4】 (a)ロイコ化合物が、下記化1又は化2で示される化合物の群から選ばれる少なくとも一種である請求項1、2又は3記載のマイクロカプセル。

## 【化1】



## 【化2】



(上記式中、環A、B、C、D、Eはそれぞれ置換基を有していてもよい5員又は6員の芳香族性環又は複素環を示し、また、これらは1以上の芳香族性環又は複素環が縮合していてもよく、更に、各環は互いにO、N又はSで架橋されていてもよい。また、Yは、中心炭素が環D又はEと共役しない場合に存在し、水素、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示す。)

【請求項5】 (c)有機溶剤が、アルコール、エステル、芳香族炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1、2、3又は4記載のマイクロカプセル。

【請求項6】 マイクロカプセルが、0.001Gy以上20000Gy以下の線量レベルの放射線に感応して発色又は変色するものである請求項1、2、3、4又は

5記載のマイクロカプセル。

【請求項7】 請求項1～6の何れかに記載のマイクロカプセルを含有してなる放射線感応インク又は塗料。

【請求項8】 請求項7記載のインク又は塗料を基体に印刷又は塗布することにより、該基体への放射線照射の有無を検出する放射線検出方法。

【請求項9】 少なくとも請求項1～6の何れかに記載のマイクロカプセルを含有した支持体からなる放射線感応インジケータ。

10 【請求項10】 支持体上に、少なくとも請求項1～6の何れかに記載のマイクロカプセルを含有してなる放射線感応層が形成されていることを特徴とする放射線感応インジケータ。

【請求項11】 支持体上に、少なくとも請求項1～6の何れかに記載のマイクロカプセルを含有してなる放射線感応層と、紫外線吸収層及び／又は可視光線吸収層とが形成されていることを特徴とする放射線感応インジケータ。

20 【請求項12】 請求項9、10又は11に記載の放射線感応インジケータを基体に貼付することにより、該基体への放射線照射の有無を検出する放射線検出方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、放射線を検出する必要がある産業分野において、好適に使用し得る放射線感応組成物含有マイクロカプセル、及びそのマイクロカプセルを利用する種々の方法に関するものである。

## 【0002】

30 【従来の技術】放射線に感応して発色又は変色する種々の化合物を用いて、放射線を検出しようとする試みが古くからなされてきた。例えば、そのような試みとして、特定構造のロイコ化合物とラジカル発生剤とからなる組成物を用いたもの等が知られている(特公昭49-28449号公報)。

【0003】しかしながら、上記した従来の組成物は、放射線に感応して発色するという性質を有するものの、放射線以外の各種照射線、例えば、可視光線や紫外線等にも感応して同様に発色してしまうという問題点が存した。

40 【0004】従って、その発色状態を確認しただけでは、それが果たして放射線による発色であるか否かを直ちに判断することができず、信頼性の高い放射線の検出手段として使用し得ないばかりか、時にはその誤認判断による被曝の可能性から、人命にかかわるような用途に対しては全く使用することができなかった。

【0005】そこで、上記の問題点を解消するべく、上記の組成物を可視光線や紫外線に対しては非感応とし

(即ち安定化させ)、放射線のみに対して選択的に感応するようにしようとする、極めて高線量の放射線にし

50 か感応しないものとなり、低線量の放射線を検出できな

くなるという不可避免的な技術的課題が存した。

【0006】この為、現在のところ、各産業界からの強い要望があるにもかかわらず、可視光線や紫外線等に対しては非感応であり、放射線（特に低線量の放射線）に対してのみ選択的に感応して発色又は変色する材料は未だ知られていない現状にある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、可視光線や紫外線等に対しては非感応であり、放射線（特に低線量の放射線）に対してのみ選択的に感応して発色又は変色する材料を見出すことにより、上述の問題点を一掃する手段を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の放射線感応組成物をマイクロカプセル化すれば、可視光線や紫外線には感応せず、放射線のみに対して選択的に感応することができるとの知見を得、この知見に基づき更に研究を重ねたところ、遂に本発明を完成するに至ったものである。

【0009】即ち、本発明は、以下の通りの構成を有するものである。

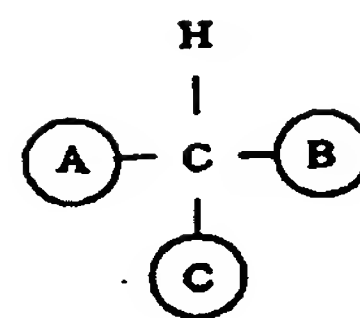
1. (a)ロイコ化合物 及び (b)有機ハロゲン化合物を必須成分とする放射線感応組成物を含有したマイクロカプセル。

2. (a)ロイコ化合物 及び (b)有機ハロゲン化合物を必須成分とし、更に、(c)有機溶剤及び／又は (d)酸化防止剤を含有する放射線感応組成物を含有したマイクロカプセル。

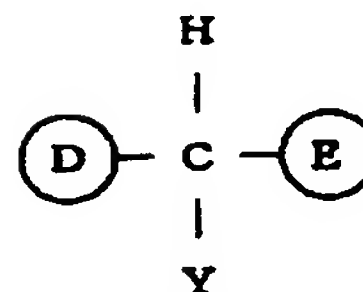
3. (a)ロイコ化合物が、トリフェニルメタンフタリド類、フルオラン類、フェノチアジン類、フェナジン類、インドリルフタリド類、ロイコオーラミン類、スピロピラン類、スピロフタラン類、スピロナフトオキサジン類、ナフトピラン類、ローダミンラクタム類、ローダミンラクトン類、インドリン類、ジフェニルメタン類、トリフェニルメタン類、アザフタリド類、トリアゼン類、クロメノインドール類、キサントン類、ジアセチレン類、ナフトラクタム類、アゾメチン類からなる群から選ばれる少なくとも一種である上記1又は2記載のマイクロカプセル。

4. (a)ロイコ化合物が、下記化3又は化4で示される化合物の群から選ばれる少なくとも一種である上記1、2又は3記載のマイクロカプセル。

【化3】



【化4】



(上記式中、環A、B、C、D、Eはそれぞれ置換基を有していてもよい5員又は6員の芳香族性環又は複素環を示し、また、これらは1以上の芳香族性環又は複素環が縮合していてもよく、更に、各環は互いにO、N又はSで架橋されていてもよい。また、Yは、中心炭素が環D又はEと共役しない場合に存在し、水素、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示す。)

5. (c)有機溶剤が、アルコール、エステル、芳香族炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも一種である上記1、2、3又は4記載のマイクロカプセル。

6. マイクロカプセルが、0.001Gy以上20000Gy以下の線量レベルの放射線に感応して発色又は変色するものである上記1、2、3、4又は5記載のマイクロカプセル。

7. 上記1～6の何れかに記載のマイクロカプセルを含有してなる放射線感応インク又は塗料。

8. 上記7記載のインク又は塗料を基体に印刷又は塗布することにより、該基体への放射線照射の有無を検出する放射線検出方法。

9. 少なくとも上記1～6の何れかに記載のマイクロカプセルを含有した支持体からなる放射線感応インジケータ。

10. 支持体上に、少なくとも上記1～6の何れかに記載のマイクロカプセルを含有してなる放射線感応層が形成されていることを特徴とする放射線感応インジケータ。

11. 支持体上に、少なくとも上記1～6の何れかに記載のマイクロカプセルを含有してなる放射線感応層と、紫外線吸収層及び／又は可視光線吸収層とが形成されていることを特徴とする放射線感応インジケータ。

12. 上記9、10又は11に記載の放射線感応インジケータを基体に貼付することにより、該基体への放射線照射の有無を検出する放射線検出方法。

【0010】本発明は、(a)ロイコ化合物 及び (b)有機ハロゲン化合物からなる放射線感応組成物それ自体は、感光性のものであり、何れの照射線にも感応する

が、これをマイクロカプセル化すると、放射線のみに対



して選択的に感応するものとなり、可視光線や紫外線等の照射線に対しては非感応性となるという、驚くべき新事実の発見に基づいてなされたものである。

【0011】本発明の最大の特徴は、上記の通り、特定組成の放射線感応組成物をマイクロカプセル中に内包した点にあり、このマイクロカプセル化により、該組成物を、放射線のみに対して選択的に感応するものとし、可視光線や紫外線等の放射線以外の照射線に対しては非感応（安定化）とした点にある。

【0012】本発明がこのような選択的効果を示す理由は、恐らく、マイクロカプセルという微小な独立閉鎖系に上記組成物を封入することにより、該組成物がこの特殊な系の作用により可視光線等に対して安定化されるためと推測されるが、その詳細なメカニズムについては未だ解明できていない。

【0013】しかし、何れにせよ、本発明の上記のような選択的効果は、今までに全く知られていないマイクロカプセル化に伴うところの新規且つ特有の作用効果によるものと考えられる。

【0014】本発明は、このような特徴を有することにより、特に、従来不可能とされていた0.001Gy以上20000Gy以下という低線量の放射線に対して選択的に感応して発色又は変色する材料を提供し得た点において、その産業上の利用性は極めて大きなものである。

【0015】以下、本発明につき更に詳細に説明する。本発明の放射線選択感応マイクロカプセルは、(a)ロイコ化合物及び(b)有機ハロゲン化合物を必須成分とした放射線感応組成物、または更に、(c)有機溶剤及び／又は(d)酸化防止剤を含有する放射線感応組成物をマイクロカプセル化したものである。そこで、本発明の上記の各構成要件等について、以下詳述する。

【0016】(1) ロイコ化合物

ロイコ化合物としては、従来公知の感圧複写紙／感熱複写紙用色素として知られる各種のロイコ色素類、並びにその他各種色素前駆物質として知られる種々のロイコ色素類を特に限定なく何れのものも使用することができる。

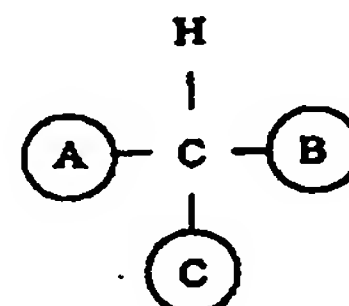
【0017】その一例を挙げると、例えば、トリフェニルメタンフタリド類、フルオラン類、フェノチアジン類、フェナジン類、インドリルフタリド類、ロイコオーラミン類、スピロピラン類、スピロフタラン類、スピロナフトオキサジン類、ナフトピラン類、ローダミンラクタム類、ローダミンラクトン類、インドリン類、ジフェニルメタン類、トリフェニルメタン類、アザフタリド類、トリアゼン類、クロメノインドール類、キサテン類、ジアセチレン類、ナフトラクタム類、アゾメチン類等を挙げることができるが、これらのみに限定されるものではない。

【0018】しかしながら、本発明においては、上記に

例示したものの中でも、特に、下記化5又は化6で表されるトリフェニルメタン類及びその同族類似化合物類、並びにジフェニルメタン類及びその同族類似化合物類を採用することが好適である。

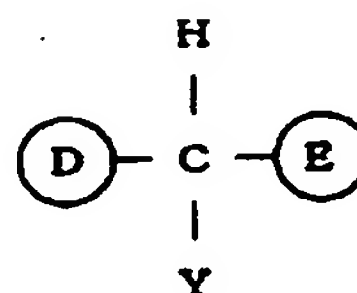
【0019】

【化5】



【0020】

【化6】



【0021】(上記式中、環A、B、C、D、Eは、それぞれ置換基を有していてもよい5員又は6員の芳香族性環又は複素環を示し、またこれらは、1以上の芳香族性環又は複素環が縮合していてもよく、更に、各環は互いにO、N又はSで架橋されていてもよい。またYは、中心炭素が環D又はEと共役しない場合に存在し、水素、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示す。)

【0022】ここで、上記環A、B、C、D、Eが有していてもよい置換基の例としては、アミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基等を挙げることができるが、これらのみに限定されるものではない。

【0023】上記化5又は化6で示される化合物の具体例を挙げると、例えば、下記のものを挙げることができる。

【0024】1) トリス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メタン

2) トリス[4-(ジエチルアミノ)フェニル]メタン

3) トリス[4-(ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル]メタン

4) ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]フェニルメタン

5) ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]4-メトキシフェニルメタン

6) ビス[4-(ジエチルアミノ)フェニル]フェニルメタン

7) 9-ジエチルアミノ-12-(2-メトキシカルボ

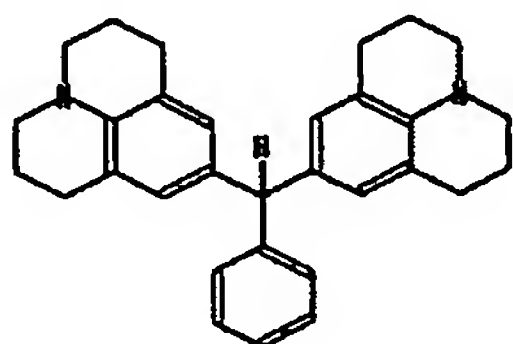
ニルフェニル)ーベンゾ(a)キサンテン

8) 2, 8-ジメチルアミノーキサンテン

9) 4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンズヒドロール

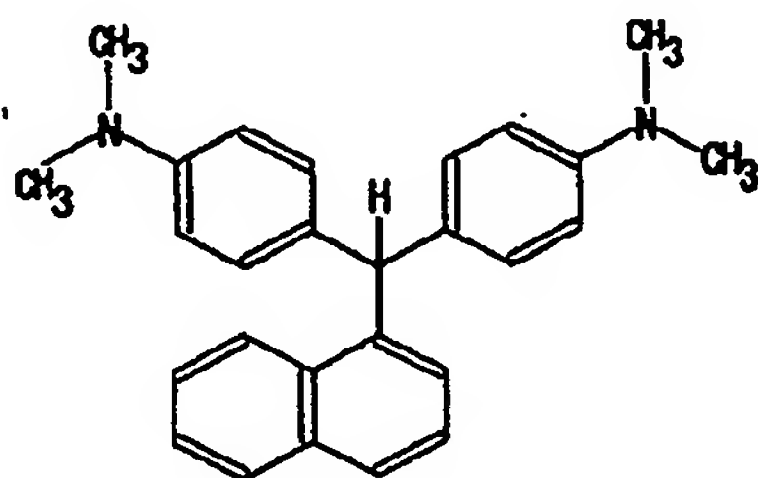
10) 下記化7で示される化合物

【化7】



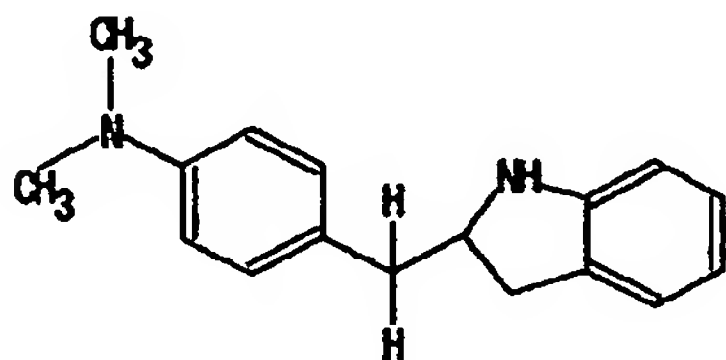
11) 下記化8で示される化合物

【化8】



12) 下記化9で示される化合物

【化9】



【0025】(2) 有機ハロゲン化合物

有機ハロゲン化合物としては、原則的には、従来公知のものを何れも用いることができ、特に限定されるものではないが、特に、ハロゲンラジカルを放出しやすい構造の有機ハロゲン化合物を使用することが好ましい。

【0026】このような化合物の一例を挙げると、四塩化炭素、テトラブロモメタン、クロロホルム、ブロモホルム、ジクロロメタン、ジブロモメタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 2, 3-トリクロロプロパン、1, 2, 3-トリプロモプロパン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 3-ジプロモブタン、1, 4-ジプロモブタン、1, 2-ジクロロエタン、n-オクチルクロライド、イソプロピルブロマイド、パークレン、トリクレン、1, 2, 3, 4-テトラクロロベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、o-ジプロモベンゼン、p-ジクロロベンゼン、p-ジプロモベンゼン、モノクロロベンゼン、モノプロモベンゼン、モノヨードベンゼン、トリクロロ酢酸、α-ブロモイソ酪酸エチル、フェニルトリフルオロメタン、1, 1, 3-トリヒドロテ

ラフルオロプロパノール、4, 4'-ジクロロジフェニル-2, 2-プロパン、o-クロロアニリン、p-クロロアセトフェノン、o-クロロ安息香酸、3, 4-ジクロロトルエン、o-クロロニトロベンゼン、p-クロロベンゾトリクロライド、ベンゾトリフルオライド、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N-ブロモスクシンイミド、α, α, α-トリプロモメチルフェニルスルホン、2', 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 1'-ビ-1H-イミダゾール等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0027】以上、本発明の放射線感応組成物は、基本的には、上述の(a)、(b)2成分を必須成分として構成されるものであるが、通常、(a)成分1重量部に対して(b)成分を0.01~100000重量部程度の範囲で用い、これら2成分を均一な相溶状態として構成されるものであるが、用いる(a)、(b)両成分の種類やその配合量は、検出対象の放射線の種類や線量レベルに応じて任意に選択し得る。

20 【0028】(3) 有機溶剤

有機溶剤は、①通常の溶剤としての機能を示すとともに、②本発明の放射線感応組成物の放射線に対する感応性を制御、調整できるという機能をも示すものとして使用されるものである。

【0029】上記①の溶剤としての機能は、前述の(a)、(b)両成分がともに固体である場合や(b)成分が気体である場合のように、これら両成分を均一な相溶状態とすることが困難な場合においてそれらを溶解するために利用される。更に、ある物質をマイクロカプセル化するためには、その物質が液体状態であることが条件とされる場合があるが、このような条件を満たす目的で用いることもできる。

【0030】また、上記②の制御機能は、これによりマイクロカプセル内の独立閉鎖系における(a)、(b)両成分の濃度が調節されるので、同一の(a)、(b)成分を用いた場合であっても、自由に放射線に対する感応レベルを変化させることができることが可能となる。

【0031】このような機能を示す有機溶剤を例示すると、アルコール系、エステル系、ケトン系、エーテル系、酸アミド系、芳香族系等の各種のものが挙げられる。より具体的には、エタノール、ブタノール、オクタノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、酢酸ブチル、ラウリン酸ラウリル、パルミチン酸ミリスチル、ステアリン酸メチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソデシル、リン酸トリクレシジル、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジステアリルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ジエチルエーテル、ジステアリルエーテ

ル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸セロソルブ、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ステアリン酸アמיד、オレイン酸アמיד、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ナフタレン、イソプロピルナフタレン等を挙げることができる。これらのみに限定されるものではないが、特に、アルコール、エステル、芳香族炭化水素等を用いるのが好ましい。

【0032】本発明においては、これらの有機溶剤を各単独で、あるいは2種以上のものを組み合わせて用いることができるが、その使用量は、(a)成分1重量部に対して1～10000重量部程度の量で用いられ、通常は十分である。

#### 【0033】(4) 酸化防止剤

本発明の放射線選択感応マイクロカプセルは、上述したように、(a)及び(b)成分を必須成分とした放射線感応組成物、または更に、(c)成分を含有する放射線感応組成物をマイクロカプセル化して、放射線のみに選択的に感応性を示すようにしたものであるが、これらの組成物に対して、更に、酸化防止剤を添加することにより、可視光線や紫外線等に対する感応性をより一層低減することができる。

【0034】本発明において、酸化防止剤により、このような優れた特徴が示されることは、本発明者の研究によって初めて見出された効果であり、酸化防止剤の機能として従来知られていなかった新たな作用効果である。

【0035】このような酸化防止剤としては、従来公知の酸化防止剤を何れも使用することができ、特に限定されるものではない。

【0036】ここにその一例を挙げると、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-[β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トコフェロール類、トコトリエノール類、ジラウリルチオジプロピオネート、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト等を挙げることができるが、これらのみに限定されるものではない。

【0037】このような酸化防止剤は、(a)成分1重量部に対して0.0001～100重量部程度の量で用いることができる。

#### 【0038】(5) マイクロカプセル

本発明のマイクロカプセルは、基本的には、上記の放射線感応組成物を微小な独立閉鎖系として内包できるものである限り、そのマイクロカプセル化方法やマイクロカプセル壁膜物質の種類は何等限定されず、従来公知のいかなるものであっても適用し得る。

10 【0039】マイクロカプセル化方法としては、例えば、コアセルベーション法、界面重合法、in situ (インサイチュ) 重合法、液中硬化被覆法、気中懸濁被覆法、スプレードライイング法等を挙げることができるが、これらのみに限定されるものではない。

【0040】本発明においては、これらの方法を各単独で、あるいは2種以上の方法を組み合わせて、本発明の組成物を内包する平均粒径0.1～500μm程度の単層もしくは複層のマイクロカプセルを得ることができる。

20 【0041】尚、本発明においては、便宜上「内包」あるいは「壁膜」という用語を用いているが、本発明のマイクロカプセルの構造は、このような壁膜により組成物を内包化した構造のものだけでなく、後述の樹脂と組成物とが渾然一体となった固溶体状の構造のものも含まれる。

【0042】ここに、上記の各方法において使用されるマイクロカプセル壁膜を形成する物質の好適な例を挙げると、ポリ尿素壁膜を形成するための多価アミンとカルボニル化合物、ポリアミド壁膜を形成するための多塩基酸クロライドと多価アミン、ポリウレタン壁膜を形成するための多価イソシアネートとポリヒドロキシ化合物、ポリエステル壁膜を形成するための多塩基酸クロライドとポリヒドロキシ化合物、エポキシ樹脂壁膜を形成するためのエポキシ化合物と多価アミン、メラミン樹脂壁膜を形成するためのメラミン・ホルマリンプレポリマー、尿素樹脂壁膜を形成するための尿素・ホルマリンプレポリマー、その他、ゼラチン、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル等を挙げることができる。

40 【0043】また、本発明のマイクロカプセルは、上述の各成分の他、所望により、紫外線吸収剤、染料、顔料、その他公知の各種添加剤を含有することもできる。

#### 【0044】(6) 検出機構

本発明が検出対象とする放射線の種別は特に限定されず、α線、β線、γ線、X線をはじめ、その他核分裂や核反応等によっても種々放出される各種の電子線や粒子線等、広範囲のものが対象とされる。

50 【0045】本発明のマイクロカプセルは、上述の通り、可視光線や紫外線等の放射線以外の照射線に対して非感応でありながら、放射線のみに対して選択的に感応



し、これにより発色又は変色するという画期的な作用機構を有するものであるが、次のような検出特性を有する。

【0046】① 本発明のマイクロカプセルは、放射線が照射される前においては通常無色もしくは淡色の色相を有するが、これに放射線が照射されるとその色相が濃色へと変化するので、このような発色現象もしくは変色現象を観察することにより、容易に放射線照射の有無の確認、即ち、その検出を行うことができる。

【0047】② このような発色又は変色現象は不可逆なものであるので、その現象の途中を逐一的に観察しなくても、放射線照射の有無の履歴が不明となることもない。

【0048】③ 本発明の発色又は変色現象は、0.001Gy以上20000Gy以下という極めて低い線量レベルの放射線に対しても感応して奏されるため、従来この種の簡易方法では不可能とされていた低線量放射線の選択的検出も可能である。

【0049】④ 上記の発色又は変色現象は、照射された放射線量のレベルに比例させて濃度変化させることもできるため、その発色濃度や変色濃度を確認することにより、その照射の有無だけでなく線量レベルをも検出することができる。

#### 【0050】(7) 利用方法

本発明の利用方法について、以下、例を挙げて説明するが、本発明の範囲はこれらにのみ限定されるものではない。

#### 【0051】① インク・塗料

本発明のマイクロカプセルは、通常のインクや塗料に含有させることができる。このインクや塗料を各種の基体上に印刷又は塗布すれば、該基体への放射線の照射の有無を極めて容易に検出することができる。

#### 【0052】② インジケータ

支持体上に、本発明のマイクロカプセルを含有してなる放射線感応層を形成したインジケータとしての利用を挙げることができる。また、このようなインジケータとしては、本発明のマイクロカプセルを混入した支持体によっても構成することができる。

#### 【0053】(イ) 支持体

インジケータに使用される支持体としては、例えば、各種の紙類、プラスチックフィルム類、繊維編織物、不織布、金属箔等のシート状物を挙げることができるが、これらにのみ限定されることはない。

#### 【0054】(ロ) 放射線感応層の形成方法

支持体上に設けられる放射線感応層の形成方法としては、各種の方法が挙げられ、特に限定されない。例えば、本発明のマイクロカプセルを含有する上記①のインクや塗料を印刷又は塗布することにより行うことができるが、これ以外の方法が採用されていても何等差し支えない。

【0055】また、上記の放射線感応層は、上記の各方法により支持体上の全面もしくは部分に設けることができるものであるが、このようなデザイン的手法は当業者が任意に行う選択的事項に過ぎず、これにより本発明の範囲が限定されるものではない。

【0056】従って、上記の支持体上には放射線に感応しない一般のインクや塗料による各種の表示が設けられていても差し支えなく、また、下地が濃色であるような場合において放射線感応層の発色や変色が視認しづらくなるような場合には、放射線感応層下に下地隠蔽層を設けることもできる。

#### 【0057】(ハ) その他

所望により、放射線感応層上に、紫外線吸収層及び／又は可視光線吸収層を設けることもできる。

【0058】上記の吸収層は、従来公知の紫外線吸収剤や、可視光線を吸収する一般染料を含有するインクや塗料を用いて形成することができるとともに、これらの薬剤を予め含有又はコートしたフィルム類、即ち、紫外線吸収フィルムや各種着色フィルムをラミネートすることにより形成することができる。

【0059】また、このような放射線インジケータは、種々の外的要因から各形成層を有効に保護するために、その表面に保護層を形成した構成とすることもできる。

#### 【0060】③ 利用対象

本発明のマイクロカプセルは、例えば、原子力発電所やその他放射線や放射性物質等を取り扱う医療・研究施設において、被曝管理を極めて容易に行う手段として利用できる。また、放射線により滅菌や各種の加工を行う施設において、放射線の照射線量を容易に検出する手段として利用することができる。

【0061】このような適用例としては、例えば、食肉、穀物、果物等の農作物や輸血用血液に対して放射線滅菌処理が施されているか否かの確認手段として利用する態様などを挙げることができる。

#### 【0062】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。尚、以下の記載において「部」又は「%」とあるのは、特に断りのない限り「重量部」又は「重量%」を意味する。

#### 【0063】「マイクロカプセルの製造法」

【製造例A】表3の放射線感応組成物25部を秤量し、これとエポキシ樹脂【商品名：エピコート 828、油化シェルエポキシ社製】5部とを加熱下均一に混合する。この混合物を70℃の10%ゼラチン水溶液200部中に攪拌下添加し、直径約10μmの油滴状に乳化分散する。そして攪拌を続けながら、エポキシ樹脂用硬化剤【商品名：エピキュア U、油化シェルエポキシ社製】4部を加え、液温を90℃まで上昇させ、その温度で4時間反応させる。その後、液温を室温付近まで冷却



させ、生成した粒状物を水洗し、濾別後自然乾燥することにより、放射線感応組成物を含有した本発明のマイクロカプセルを得た。

【0064】〔製造例B〕表3の放射線感応組成物10部を、40℃の10%ゼラチン水溶液50部中に攪拌下添加し、直径20μm程度の油滴状に乳化分散させる。その後、該分散液を40℃の5%アラビアゴム水溶液100部中に攪拌下添加し、そのまま攪拌を続けながら10%酢酸水溶液を滴下することによってpHを4に調整する。その後、40℃の温水約100部をゆっくりと加えていき、加え終わったところでホルマリン2部を添加する。続いて、液温を40℃に保ったまま40分間攪拌を続けた後、液温を5℃以下になるまで冷却し、5℃以下の温度で更に1時間攪拌を続ける。その後、10%苛性ソーダ水溶液を滴下することによってpHを9に調整した後、1分当たり1℃の昇温速度で液温を50℃まで上昇させる。この分散液を一昼夜放置し、デカンテーションすることにより粒状物を取り出し、水洗の後、濾過物を乾燥することにより、放射線感応組成物を含有した本発明のマイクロカプセルを得た。

【0065】〔製造例C〕表3の放射線感応組成物10部を、80℃の1%ポリアクリル酸ソーダ水溶液100部中に攪拌下添加し、直径5μm程度の油滴状に乳化分散させる。続いて、この分散液中にメラミン・ホルマリンプレポリマー5部を添加し、攪拌を続けながら希塩酸を滴下して系のpHを4.5に調整し、更に80℃の温度で2時間攪拌を続ける。その後、該分散液をスプレードライヤーで噴霧乾燥することにより、表面にポリアクリル酸ソーダ層を有する、メラミン樹脂からなる放射線感応組成物含有マイクロカプセルを得た。

【0066】

【実施例1～64】表1、2に、本発明の実施例を挙げる。上記の表中、「放射線感応組成物」の欄に挙げられている「No.」は、表3に挙げた放射線感応組成物の「No.」を示し、また「マイクロカプセル」の欄に挙げられているアルファベット記号は、上記のマイクロカプセルの製造例のアルファベット記号を示すものとする。例えば、実施例1は、表3の放射線感応組成物No.1をマイクロカプセル製造例Aの方法によりマイクロカプセル化したマイクロカプセルを示す。

【0067】また、「発色乃至変色の態様」の欄に挙げられている色相は、1000Gyのγ線を照射した場合の変化を示す。例えば、実施例1は、γ線照射前に「無色」であったものが、γ線照射後「青色」になったことを示す。

【0068】尚、表3に記載した放射線感応組成物は、記載した重量部数の割合で各成分を混合し、均一な相溶状態として構成される。室温において均一な相溶状態となりくいものについては、必要により加温することにより相溶させる。

【0069】また、表3中の略号は以下のものを意味する。

a<sub>1</sub>…トリス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メタン  
(別名 ロイコクリスタルバイオレット)

a<sub>2</sub>…9-ジエチルアミノ-12-(2-メトキシカルボニルフェニル)-ベンゾ(a)キサンテン

a<sub>3</sub>…ビス[4-(ジエチルアミノ)フェニル]フェニルメタン

a<sub>4</sub>…4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンズヒドロール

10 a<sub>5</sub>…4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン

a<sub>6</sub>…6-(ジメチルアミノ)-3, 3-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-1(3H)-イソベンゾフラン

a<sub>7</sub>…2-(2-クロロアニリノ)-7-ジブチルアミノ-10-(2-メトキシカルボニルフェニル)-キサンテン

a<sub>8</sub>…3, 7-ジメトキシ-10-(2-エトキシカルボニルフェニル)-キサンテン

d<sub>1</sub>…2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)

d<sub>2</sub>…δ-トコフェロール

20 d<sub>3</sub>…ジラウリルチオジプロピオネート

【0070】

【実施例65】実施例1のマイクロカプセル30部、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂エマルジョン(固形分40%)40部、シリコン系消泡剤1部、エポキシ系架橋剤1部及び水28部からなる水性塗料を用いて、白色板上に「DANGER」という文字状にスプレー塗装することによって放射線感応層を文字状に形成した。上記の白色板を屋外に1日放置しても、色の変化はなかったが、これに、500Gyの<sup>60</sup>Co-γ線を照射したところ、該白色板上に青色の「DANGER」という文字が明瞭に形成された。この結果、実施例のものは、γ線の照射を検出することができることが分かった。

【0071】

【比較例】上記実施例1のマイクロカプセル30部に代えて、マイクロカプセル化されていない組成物(即ち表3のNo.1の組成物そのもの)30部を用いることを除き、他は全て上記と同様にして水性塗料を調製し、この塗料を用いて上記と同様にして白色板上に「DANGER」という文字を形成した。そして、上記の白色板を上記の実施例と同様に屋外に1日放置したところ、太陽光に含まれる紫外線等の影響を受けることによって、γ線を照射する前に既に青色の「DANGER」という文字が形成されており、最早これに500Gyの<sup>60</sup>Co-γ線を照射してもその青色の色相はほとんど変化しなかった。この結果、比較例のものでは、γ線を検出することはできないことが分かった。

【0072】上記の実施例65と比較例を比較すると、本発明のマイクロカプセル化手段によって、放射線に対する選択的感応性が付与されたことがよく理解できる。

50 【0073】

【実施例66】図1に従って、本発明の放射線感応インジケータを作成した。図中の1で示された文字は、白色のPETフィルムA上に通常の緑色の印刷インキで印刷形成されており、同2で示された文字は通常の黒色の印刷インキで印刷形成されている。また、同3のエリアは白色であり、エリア4から7にかけては順次青色の濃度が濃くなるように青色の印刷インキで着色されている。そして、同8のエリアには実施例55のマイクロカプセルを含有する印刷インキが塗布されている。また、図示はされていないが、当該インジケータの全面を覆うようにして紫外線吸収フィルムがラミネートされており、一方、当該インジケータの裏面には粘着層が設けられている。

【0074】以上の構成を有する本発明の放射線感応インジケータは、放射線感応層たるエリア8が放射線の線量レベルに応じて青色の発色濃度が異なるように設計されており（具体的には、線量レベルが高くなるほど濃い青色に発色する）、一方、エリア4から7は、エリア8の各線量レベルに応じた青色の濃度に等しくなるように色分けされていることによって、エリア8の発色濃度とエリア4から7の色を比較することにより照射された放射線量を簡易に検出できるようにしたものである。（図1の場合、エリア8は大略0.1kGy（=100Gy）～2kGy（=2000Gy）の線量レベルの放射線に感応して青色に発色するものとなっている。）

【0075】そして、当該インジケータをその粘着層を介して、輸血用の血液のバック、医療器具、食肉の店頭販売用バック、穀物類、果物類等に貼着することによって、所望の放射線滅菌が所望の線量レベルで実施されたか否かを極めて簡単に判別することができた。

【0076】  
【表1】

実施例	放射線感応組成物	マイクロカプセル	発色乃至発色の濃度
1	No. 1	A	無色→青色
2	No. 1	B	無色→青色
3	No. 1	C	無色→青色
4	No. 2	A	無色→青色
5	No. 2	B	無色→青色
6	No. 2	C	無色→青色
7	No. 3	A	無色→青色
8	No. 3	B	無色→青色
9	No. 3	C	無色→青色
10	No. 4	A	無色→青色
11	No. 4	B	無色→青色
12	No. 4	C	無色→青色
13	No. 5	A	無色→青色
14	No. 5	B	無色→青色
15	No. 6	C	無色→青色
16	No. 6	A	無色→青色
17	No. 7	C	無色→青色
18	No. 8	B	無色→青色
19	No. 9	C	無色→青色
20	No. 10	B	無色→青色
21	No. 11	A	無色→青色
22	No. 11	B	無色→青色
23	No. 11	C	無色→青色
24	No. 12	C	無色→青色
25	No. 13	C	無色→青色
26	No. 14	A	無色→青色
27	No. 14	B	無色→青色
28	No. 15	A	無色→青色
29	No. 15	B	無色→青色
30	No. 15	C	無色→青色
31	No. 16	B	無色→青色
32	No. 17	C	無色→青色

【0077】  
【表2】

実施例	放射線感応組成物	マイクロカプセル	発色乃至発色の濃度
33	No. 18	A	無色→青色
34	No. 18	B	無色→青色
35	No. 18	C	無色→青色
36	No. 19	B	無色→青色
37	No. 20	A	淡黄色→青緑色
38	No. 20	B	淡黄色→青緑色
39	No. 20	C	淡黄色→青緑色
40	No. 21	C	淡黄色→青緑色
41	No. 22	A	無色→青色
42	No. 22	B	無色→青色
43	No. 22	C	無色→青色
44	No. 23	C	無色→青色
45	No. 24	C	無色→青色
46	No. 25	A	無色→青色
47	No. 25	A	無色→青色
48	No. 25	B	無色→青色
49	No. 26	C	無色→青色
50	No. 27	A	無色→青色
51	No. 27	B	無色→青色
52	No. 27	C	無色→青色
53	No. 28	A	無色→青色
54	No. 28	B	無色→青色
55	No. 29	C	無色→青色
56	No. 30	A	無色→青色
57	No. 31	A	無色→青色
58	No. 32	B	無色→青色
59	No. 32	C	無色→青色
60	No. 33	B	無色→青色
61	No. 34	B	無色→青色
62	No. 35	C	無色→青色
63	No. 36	A	無色→青色
64	No. 37	A	無色→青色

【0078】  
【表3】

番号	放射線	放射線感受性物質	放射線感受性物質	放射線感受性物質
1	α線 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)
2	β線 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)
3	γ線 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)
4	α線 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)
5	β線 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)
6	γ線 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)
7	α線 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)
8	β線 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)
9	γ線 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)
10	α線 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)
11	β線 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)
12	γ線 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)
13	α線 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)
14	β線 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)
15	γ線 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)
16	α線 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)
17	β線 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)
18	γ線 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)
19	α線 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)
20	β線 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)
21	γ線 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)
22	α線 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)
23	β線 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)
24	γ線 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)
25	α線 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)
26	β線 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)
27	γ線 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)
28	α線 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)
29	β線 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)
30	γ線 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)
31	α線 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)
32	β線 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)
33	γ線 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)
34	α線 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)
35	β線 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)	β線感受性物質 (100)
36	γ線 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)	γ線感受性物質 (100)
37	α線 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)	α線感受性物質 (100)

【0079】

【発明の効果】(1) 本発明のマイクロカプセルは、可視光線や紫外線等の放射線以外の照射線に対して非感応\*

\*でありながら、放射線のみに対して選択的に感応し、これにより発色又は変色するという画期的な作用効果を有する。

【0080】(2) 本発明の発色又は変色現象は、不可逆なものであり、その現象の途中を逐一的に観察しなくても、放射線照射の有無の履歴が不明となることもない。

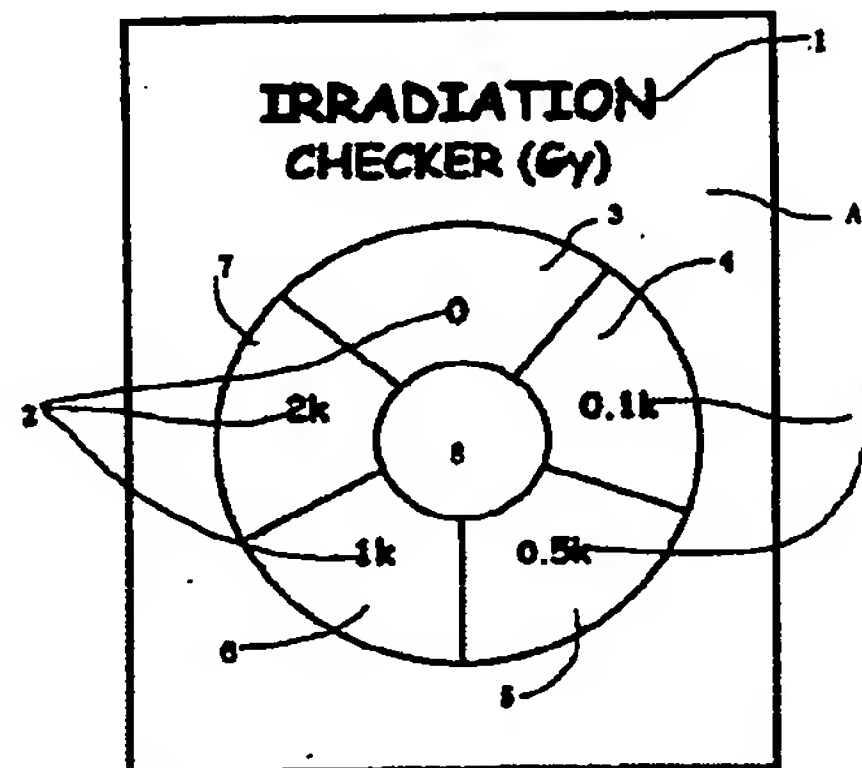
【0081】(3) このような発色又は変色現象は、0.001Gy以上20000Gy以下という極めて低い線量レベルの放射線に対しても感応して奏されるため、従来この種の簡易方法では不可能とされていた低線量放射線の選択的検出を可能とした点、その産業上の利用価値は極めて大きなものである。

【0082】(4) 上記の発色又は変色現象は、照射された放射線量のレベルに比例させて濃度変化させることもできるため、その発色濃度や変色濃度を確認することにより、その照射の有無だけでなく、線量レベルをも検出することができる点で有利である。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】 本発明の放射線感応インジケータを示す説明図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 K 3/00	Y
C 0 9 K 3/00		9/02	Z
9/02		B 0 1 J 13/02	Z

(72)発明者 黒田 雄二  
東京都千代田区大手町1丁目6番1号 日本原子力発電株式会社内

(72)発明者 関 雅彦  
東京都千代田区大手町1丁目6番1号 日本原子力発電株式会社内



(72)発明者 藤田 由美子  
東京都千代田区大手町 1 丁目 6 番 1 号 日  
本原子力発電株式会社内  
(72)発明者 門谷 光人  
東京都千代田区大手町 1 丁目 6 番 1 号 日  
本原子力発電株式会社内  
(72)発明者 坂井 毅  
大阪府泉大津市板原 291- 5

(72)発明者 末福 正三  
京都府京都市山科区西野離宮町 29 番地 株  
式会社松井色素化学工業所技術部内  
(72)発明者 中澄 博行  
大阪府河内長野市緑ヶ丘南町 6 番 15 号  
F ターム (参考) 2G088 B809  
4G005 AA01 AB27 BA01 BA05 BA11  
BA14 BB01 BB08 DB27X  
DC61X DE08X DE10X EA08  
EA10  
4J038 JA07 KA06 KA08 KA12 KA21  
4J039 BC00 BC05 BD04 BE02 BE12  
BE24 EA29 GA34